Die Dielectricitätsconstanten

der

Halogenverbindungen des Bleies.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

August Lenert

aus Edenkoben.

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Oktober 1909.

Schwabach.

Buchdruckerei von G. Hensolt

1909.

84

Meinem lieben Vater
in Dankbarkeit
gewidmet.

In seiner Arbeit „Ueber das elektrolytische Leitvermögen fester Körper“ behandelt C. Fritsch [1]) die Aenderungen der Leitfähigkeit reiner Salze, die durch geringe Zusätze anderer Salze hervorgerufen werden.

Die Untersuchungen erstreckten sich auch auf die Bleihaloide. Dabei fand er im Gegensatz zu andern Forschern, von welchen den Bleihaloiden große Leitfähigkeiten zugeschrieben worden ist, eine recht geringe Leitfähigkeit. Auch zeigte es sich bei allen Bleihaloiden, daß deren Leitfähigkeit wesentlich bedingt ist durch Beimengungen zu der reinen Substanz.

Weiter zeigte sich, daß eine Abhängigkeit von der Temperatur besteht und zwar in der Weise, daß bei höheren Temperaturen die Leitfähigkeit stark zunimmt, während bei niedrigen Temperaturen dieser Einfluß nicht so groß ist.

Dieses Ergebnis war eine der Ursachen, welche die im folgenden beschriebenen Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten der Halogenverbindungen des Bleies veranlaßten, trotzdem dieselben bereits von W. Schmidt, Grätz und Fomm bestimmt waren.

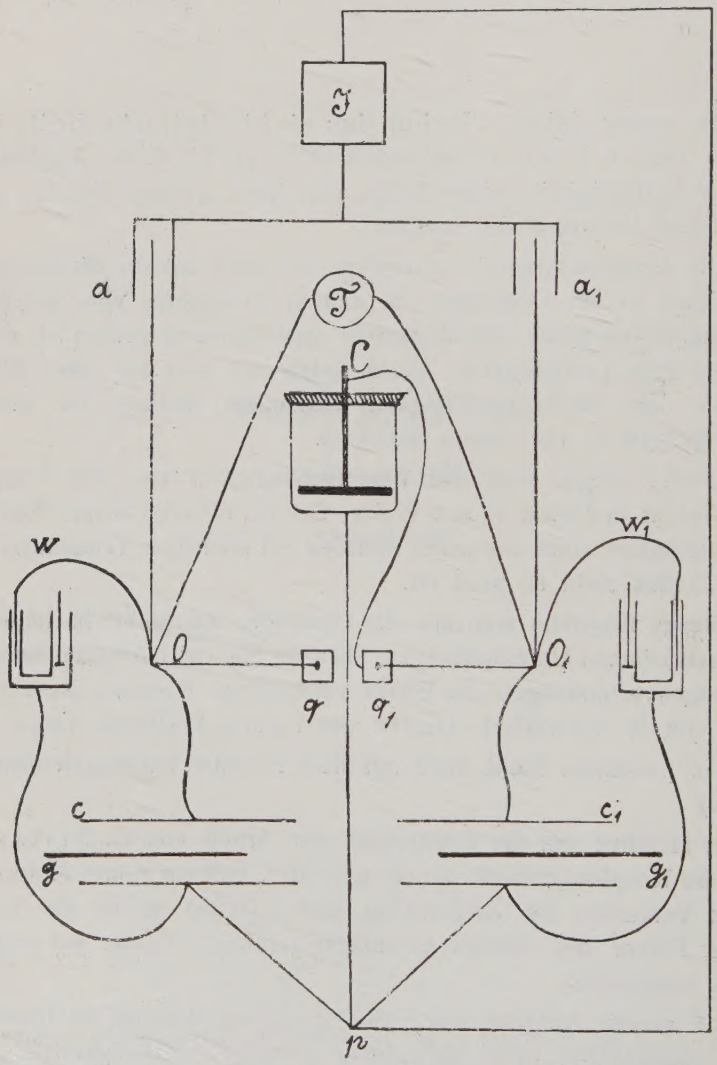
(An passender Stelle wird auf diese Arbeiten zurückgekommen werden.)

Im Hinblick auf die Ergebnisse der Arbeit von C. Fritsch wurde ein Hauptaugenmerk darauf gerichtet, daß nur reines Material bei den Versuchen zur Anwendung kam. Darum wurde das verwendete Pulver des öfteren gründlich gereinigt, bezw. auf seine Reinheit untersucht.

Die zweite Aufgabe war, eine geeignete Methode zu finden, die es ermöglichte, etwa auftretende geringe Leitfähigkeiten zu eliminieren.

[1]) C. Fritsch: Wied. Ann. Bd. 60 p. 200 a. 1897.

Am günstigsten erschien hiefür die in letzter Zeit öfters angewandte Methode von Nernst [2]). Die Schaltungsweise sowie die wesentlichen Bestandteile des Nernst'schen Apparates sind aus der Figur ersichtlich:



[2]) Nernst: Zeitschrift für phys. Chemie Bd. 14 p. 622 a. 1894. S. a. Wied. Ann. Bd. 57 p. 209 a. 1896. Genaue Abbildung des Apparates findet sich: G. Wiedemann, Lehre von der Elektrizität, Bd. 4 p. 492.

Dabei bedeuten a und a1 zwei variable Flüssigkeitswiderstände welche mit den Verzweigungspunkten 0 und 01 in Verbindung stehen.

Die beiden andern Zweige der Weatstone'schen Brücke werden von zwei Meßkondensatoren c und c1 gebildet, der Kapazität durch Verschieben der Glasplatten g und g1 variiert werden kann.

Zur Kompensation der Leitfähigkeit sind den beiden Meßkondensatoren zwei Flüssigkeitswiderstände W und W1 parallel geschaltet. Die Verzweigungspunkte 0 und 01 waren einesteils durch das Hörtelephon T miteinander verbunden, andernteils standen sie mit Näpfen q und q1 in leitender Verbindung, die mit Quecksilber angefüllt waren Vom Versuchskondensator C (aus Nickel) führte eine Leitung nach p, während die zweite Zuleitung so beschaffen war, daß durch einfaches Eintauchen in die Quecksilbernäpfe die Verbindung mit den Meßkondensatoren c, resp. c1 hergestellt werden konnte. Das Induktorium I war mit b und p verbunden. Sämtliche Widerstände des Apparates enthielten Mannitlösung, [3]) welche nach Nernst den Temperatureinflüssen nur wenig unterliegt. Der ganze Apparat war aufs Sorgfältigste isoliert, indem er auf einen Sockel aus Siegellack, resp. Paraffin, zu stehen kam, und wurde öfters in seine einzelnen Teile zerlegt und vollständig staubfrei gemacht, da nach Fl. Ratz [4]) Staubteilchen imstande sind, die Leitungsfähigkeit zu stören, Fehler zu verursachen und dadurch die Genauigkeit der Resultate ungünstig zu beeinflussen.

Zunächst fand eine Aichung der Meßkondensatoren statt, die von Zeit zu Zeit wiederholt wurde, um etwaige Abweichungen konstatieren zu können. Als Aichflüssigkeit dienten reines, wasserfreies Benzol und Aether, deren Dielektrizitätskonstanten nach der von Nernst angegebenen Methode bestimmt und öfters nachkontrolliert wurden.

Es ergab sich bei 18° C. für Aether die Dielektrizitätskon-

---

[3]) Nernst: [Zeitschrift f. phys. Chemie Bd. 14 p. 631 a. 1894] schreibt vor: auf 1 l Wasser kommen 181 g Mannit, 62 g Borsäure und 0.6 g KCl. Die so erhaltene Lösung wird nochmals mit aqu. destill. im Verhältnis 1 : 2 verdünnt.

[4]) conf. Fl. Ratz, Zeitschrift für phys. Chemie, Bd. 19. p. 94, a. 1896.

stante 4,30 und für Benzol 2,27. Zur Berechnung wurde die von Nernst angegebene Formel:

$$D = \frac{S1 - S}{s1 - s}$$

benützt. Hiebei bedeuteten S_1, resp. S die Verschiebung der Glasplatte des Meßkondensators bei möglichst geringem Abstand von Deckel und Boden des Versuchskondensators; s_1, resp. s dagegen stellen die Verschiebung dar bei geändertem Abstand, d. h. bei größerer Entfernung von Deckel und Boden. S_1, resp. S ergab sich, wenn der Kondensator mit der Aichflüssigkeit, s_1, resp. s, wenn er nur mit Luft erfüllt war. Zuerst gelangte zur Untersuchung

Bleichlorid

und zwar in Form von gepreßten Platten[5]).

Das Pressen der Platten geschah etwa nach der von J. Rosenthal[6]) angegebenen Methode. Es wurde ein dem Innern des Versuchskondensators entsprechender Stahlzylinder hergestellt, der nach unten etwas konisch sich erweiterte, um das Herausnehmen der Plättchen zu erleichtern.

Zwischen zwei mehrere Millimeter dicke Stahlplatten kam die zu pressende Substanz.

Damit diese nicht mit den Metallteilchen des Preßapparates in Berührung kam, wurden die Innenseiten der Stahlplatten zuerst mit einer dünnen Schichte von Filtrierpapier belegt. Nach Einschütten des Salzes wurde dieses zuerst mit Papier bedeckt und darauf die obere Metallplatte gelegt, auf welches mittels eines eisernen Stempels und der Presse ein möglichst kräftiger Druck ausgeübt wurde.

So erhielten die Bleisalzplatten eine gleichmäßige Konsistenz bezw. eine auf der ganzen Fläche gleiche Dichtigkeit.

Nach dem Pressen ließ sich das Papier leicht entfernen, worauf dann die gepreßten Platten noch besonders gereinigt, ihre

---

[5]) Die untersuchten Präparate bezog ich teils von Kahlbaum-Berlin, teils von Merck-Darmstadt [eine Probe], teils stellte ich dieselben selbst her. In jedem Falle ging der Verwendung eine genaue Untersuchung der Stoffe bezw. ihrer Reinheit voraus.

[6]) J. Rosenthal: Wied. Ann. Bd. 43. p. 700 a. 1891.

beiden Flächen genau eben gemacht, die Dicke durch Abschaben auf ca. 1 mm reduziert und der Umfang dem Innern des Kondensators angepaßt wurde.

Das Bleichlorid mußte dabei allerdings längere Zeit dem starken Drucke ausgesetzt bleiben; doch genügten 36 Stunden, um dauerhafte Platten von ziemlicher Härte zu gewinnen. Um das Verfahren zu prüfen, wurden die Platten zuerst in verschiedener Dicke gepreßt. Mit der Zeit stellte sich heraus, daß Platten von 1 mm Dicke sich für die Versuche am besten eigneten; es kamen darum bei den meisten Versuchen nur solche zur Verwendung.

Die Messung ging in folgender Weise vor sich:

Der mit Luft gefüllte Kondensator wurde dem linken Meßkondensator parallel geschaltet und die Glasplatte des rechten Meßkondensators so lange verschoben, bis das Telephon schwieg, d. h. bis auch beim aufmerksamsten Horchen von einem Tone nichts mehr zu hören war. Das Minimum zeigte sich hiebei besonders dann äußerst scharf, wenn der parallelgeschaltete Widerstand zur Kompensation der äußerst geringen Leitfähigkeit benutzt wurde. Nachdem dies erkannt worden war, fanden die Versuche nur noch unter Anwendung des soeben geschilderten Verfahrens statt. Nun wurde der Versuchskondensator dem rechten Meßkondensator parallel geschaltet und wiederum das Minimum aufgesucht. (Zur Kontrolle wurden die Messungen bei verschiedenen Einstellungen der Glasplatte des linken Meßkondensators vorgenommen. Dann wurde auch umgekehrt und bei verschiedenen Kapazitäten des rechten Meßkondensators durch Einstellen der Glasplatte des linken Meßkondensators das Tonminimum aufgesucht. Die dabei auftretenden Unterschiede der Verschiebungen lagen alle innerhalb der erlaubten Fehlergrenze; sie bewegten sich alle unter 1%.)

Diese Versuche konnten zur Nachprüfung der Aichung dienen, die nach der von Nernst in der bereits erwähnten Arbeit angegebenen Weise vorgenommen wurde.

In gleicher Weise, wie man die Differenz bei der Einstellung des mit Luft gefüllten Kondensators, die wir mit s bezeichnen wollen, bestimmte, wurde s_1 festgestellt, d. i. die Differenz, welche

sich zeigte, wenn der Kondensator mit Aichflüssigkeit beschickt war. Bezeichnet man noch die Verschiebung der Glasplatten bei Einlegung der Bleichloridplatte in den Kondensator mit S, so ergibt sich die Dielektrizitätskonstante nach der von Nernst angegebenen Formel:

$$D = (D_0 - 1)\,\frac{S - s}{s_0 - s} + 1$$

Dabei stellt D_0 die Dielektrizitätskonstante der jeweiligen Aichflüssigkeit dar, wie sie früher bestimmt und nachkontrolliert war. Die Flüssigkeitsmenge wurde dem Inhalte der Platte nach berechnet. Um sich zu überzeugen, ob auch die Flüssigkeitsmenge hinreichend sei und so hoch stand, daß der Deckel beim Aufsetzen in innige Berührung mit ihr kam und keinerlei lufterfüllte Zwischenräume vorhanden seien, wurde der Deckel rasch in die Höhe gehoben und nachgesehen, ob seine Unterseite gleichmäßig von der Flüssigkeit benetzt war. Daß die Flüssigkeitsmenge vollkommen dem Volumen der Platte des zu untersuchenden Bleisalzes entsprach, war nicht unumgänglich notwendig, doch durfte das Flüssigkeitsvolumen nicht geringer sein als das des Bleisalzes. War es größer, so beeinträchtigte dies, wie besondere Versuche zeigten und wie dies auch aus der Konstanz der später angegebenen Resultate hervorgeht, das Resultat nur dann, wenn die Niveaudifferenz bedeutend war.

Auch Nernst hat schon gezeigt, daß eine geringe Niveaudifferenz keinen merklichen Einfluß auf das Resultat ausübt. Darum wurde die betreffende Flüssigkeit gewöhnlich mit geaichter Pipette eingefüllt. Der Nickelkondensator, dessen Deckel bereits nach H. Starke [7]) umgeändert war, hatte die Einrichtung, daß der Stift, der die obere Platte des Kondensators hielt und die Zuleitung zu ihr besorgte, verschoben werden konnte. Dadurch wurde bewirkt, daß die Bleichloridplatte an beiden Kondensatorflächen möglichst dicht anlag; dann wurde der Stift gut am Deckel befestigt, so daß der Abstand der innern Platte vom Boden des Kondensators während der ganzen Messung derselbe blieb. Später wurde zu diesem Zwecke der Stift, der die Kondensatorenplatte zu tragen hatte, mit

[7]) H. Starke, Wied. Ann. Bd. 60, p. 629, a. 1897.

einem Gewinde versehen und in den Deckel so eingeschraubt, daß eine sichere Einstellung und ein vollständig scharfes Einhalten des Abstandes zwischen Kondensatorplatte und Gefäßboden gesichert war. Dabei war seitlich an Deckelrand und Gefäßwand ein Zeichen angebracht, welches ermöglichte, den Deckel immer wieder genau in derselben Lage auf das Kondensatorgefäß aufzusetzen; dadurch war erreicht, daß sich Platte und Gefäß immer in derselben Weise gegenüberstanden.

Eine genaue Bestimmung der Dicke der Platten wäre sehr schwierig und umständlich gewesen; auch konnten die Platten nicht in solcher Härte und Beständigkeit hergestellt werden, daß ihre Dimensionen immer dieselben geblieben wären.

Dieser Uebelstand wurde dadurch umgangen, daß bei der Messung mit Luft, Aichflüssigkeit und Platte immer derselbe Abstand, der durch die Platte selbst gegeben war, gewahrt blieb. Auf diese Weise wurde man vollständig unabhängig von der Dicke der Platten, wie dies die angestellten Versuche auch bestätigen: Platten verschiedener Dicke ergaben immer dasselbe Resultat.

Die Tabelle I enthält einige der gefundenen Resultate, wobei d die Dicke der Platten und D, wie in allem Folgenden, die Dielektrizitätskonstante bedeutet

Tabelle I.

d in mm	D berechnet nach der angegebenen Formel
2 mm	4,19; 4,20; 4,20; 4,18; 4,20.
1,5 mm	4,18; 4,20; 4,19; 4,18; 4,20.
1 mm	4,19; 4,19; 4,20; 4,20; 4,19; 4,20 4,20; 4,20; 4,20, 4,19.

Das Pressen der Platten war sehr zeitraubend zumal beim Herausdrücken aus dem Preßzylinder und noch mehr beim Anpassen an den Kondensator viele zerbrachen.

Es wurde daher versucht, die Messungen statt mit festen Platten mit pulverisierter Substanz auszuführen. Dazu wurde das Bleichlorid möglichst zerkleinert und das Pulver durch ein reines Leinentuch als Sieb geschüttelt, um die größeren Teilchen auszuscheiden und eine gleichmäßig feine Masse zu erhalten. Die gröberen Teilchen wurden in einer Porzellanreibschale zerrieben und deren Pulver ebenso behandelt.

Manchmal wurde auch das Pulver mit Benzol übergossen tüchtig geschüttelt und das Benzol bis auf einen kleinen Rest rasch abgegossen. Das nach kurzer Zeit auf dem Gefäßboden sich absetzende äußerst feine Pulver wurde, nachdem es getrocknet war, verwendet.

Das Bleichlorid erhielt diese Form, damit sich im Pulver möglichst wenige lufterfüllte Zwischenräume bildeten und die einzelnen Teilchen möglichst innig aneinander gelagert waren. Das Pulver wurde in dünnem Strahl in den Kondensator geschüttet, daß es sich zunächst in dessen Mitte anhäufte. Der Deckel wurde ohne Druck vorsichtig aufgesetzt und wieder abgehoben, hierauf etwas weiteres Pulver zugefügt und dies Verfahren so lange fortgesetzt, bis bei weiterem Nachfüllen das Bleichlorid zwischen Kondensatorplatte und Gefäßwand zum Vorschein kam.

Als später die Versuche nachkontrolliert und hiebei ein neuer Kondensator benutzt wurde, ergaben sich kleinere Werte als bei den früheren Versuchen. Auch wollte es nicht gelingen, das Pulver ebenso fein zwischen Kondensatorplatte und Boden zu bringen, daß eine vollständig gleichmässige Schicht entstand, die als Ersatz für die Plättchen betrachtet werden konnte. Die Kondensatorplatte war hier zu klein; als sie dann durch eine größere ersetzt wurde, stellten sich wieder die normalen Werte ein.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die Substanz ebensogut in Pulverform als auch in Form von gepreßten Platten angewendet werden kann, ja daß die mit Pulvern erzielten Werte, wenn auch nur ganz wenig, höher wurden als die mit gepreßten Platten.

Das läßt sich wohl dadurch erklären, daß es äußerst schwierig ist, die gepreßten Platten dem Kondensator genau anzupassen, so daß hier der durch Luft bedingte Fehler sich etwas bemerkbarer

macht, während das Pulver sich inniger dem Innern des Kondensators anschmiegt. — Später kam daher fast nur noch Pulver in der bereits angegebenen Weise zur Anwendung.

Nach entsprechender Uebung genügten später 5 Messungen zur Erzielung guter Mittelwerte.

Die vorliegende Arbeit war von dem Gedanken aus begonnen worden, daß nach den Versuchen von C. Fritsch die reinen Bleihaloide geringe Leitfähigkeit besitzen und dem entsprechend auch kleine Dielekrizitätskonstanten besitzen müßten, daß aber Verunreinigungen mit fremden Salzen eine Erhöhung sowohl der Leitfähigkeit als auch der Dielektrizitätskonstanten bewirkten.

Diese Ueberlegung veranlaßte nun vor den eigentlichen Versuchen eine Untersuchung des Bleichlorids in reinem Zustande und mit verschiedenen Salzzusätzen. Zu diesem Zwecke erhielt das reine Bleichlorid Zusätze Na Cl. von 1, 5, resp. 10 %, die in nachstehender Tabelle mit z bezeichnet werden sollen.

Es wurden dann in der vorher beschriebenen Weise Platten hergestellt und mit diesen die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten durchgeführt. Dabei ergaben sich folgende Werte:

$PbCl_2$	z	D
100 %	—	4,2
99 %	1 %	5,0
95 %	5 %	5,6
90 %	10 %	6,2

Die Tabelle ergibt, daß eine Verunreinigung des Bleichlorids mit Na Cl eine, wenn auch nicht sehr bedeutende Erhöhungder Dielektrizitätskonstanten erzeugt; hiebei sei gleich bemerkt, daß bei der angewandten Methode der Einfluß von NaCl nicht so sehr in Betracht kommt als bei der von W. Schmidt*) verwendeten. Da W. Schmidt die zu untersuchenden Substanzen durch Vergleich

*) S. Angabe 11.

mit Flüssigkeiten gl'icher Leidfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten mißt, so wirkten bei diesen Versuchen auch geringe Mengen von Na Cl schon vermöge der Löslichkeit in den bei den Versuchen verwendeten Flüssigkeitsgemischen und der dadurch bedingten starken Vergrößerung der Leitfähigkeit derart auf das Resultat, daß dieses als viel zu groß erscheinen mußte. [Bei der Besprechung der Schmidt-'schen Arbeit wird ausführlicher von dem Einfluß der Löslichkeit die Rede sein.]

Es wurden nun die eigentlichen Messungen mit den verschiedenen Bleihaloiden vorgenommen und zwar mit Bleichlorid mehrere Hunderte, mit denübrigen Bleihaloiden je gegen zweihundert Versuche ausgeführt.

I. Bleichlorid.

Als Dielektrizitätskonstante ergab sich:

$$D_{Pb\,Cl_2} = 4{,}20.$$

Da die gefundenen Einzelresultate nur zwischen 4,18 und 4,21 schwankten, so ist eine Mitteilung derselben kaum nötig. — Für den Brechungsexponenten ergibt sich (Landolt-Börnstein'sche Tabellen) $n =$ ca. 2,22, also $n^2 = 4{,}9$, was mit dem Wert von D ziemlich gut übereinstimmt.

Die Resultate wurden auf zweierlei Weise berechnet: erstens nach der früher angegebenen Formel

$$D = \frac{S1 - S}{s1 - s}$$

Hiebei wurde jedes Resultat wieder zweimal bestimmt, nämlich das eine Mal mit Aether als Aichflüssigkeit, das andere Mal unter Verwendung von Benzol. Zweitens läßt sich

$$D = (D_0 - 1)\ \frac{S - s}{s_0 - s}$$

als Gleichung einer geraden Linie auffassen. (conf. Tafel I.) Diese wurde dadurch erhalten, daß man als Ordinaten die Verschiebungen der Glasplatte und als Abscissen die betr. Dielektrizitätskonstanten eintrug. Da man für Luft, Benzol und Aether je einen Punkt erhielt, so standen zur Kontrolle der richtigen Messung für die erhaltene gerade Linie 3 Punkte zur Verfügung. Um die Genauigkeit zu prüfen, wurden auch noch nach derselben Methode mit

den mir gerade zur Verfügung stehenden Flüssigkeiten, wie Terpentinöl und Ricinusöl, die Richtigkeit der Kurve bestimmt.

Nachstehende Tabelle gestattet, die aus Kurve und Rechnung genommenen Resultate zu vergleichen:

Verschiebung der Glasplatte bei		D nach der I. Formel	D nach der Kurve
Luft	220		
Benzol	440		
Terpentinöl	427	2,20	2,20
Bleijodid	454	2,35	2,35
Bleifluorid	675	3,63	3,63
Bleichlorid	773	4,19	4,19
Aether	792	4,30	4,30
Ricinusöl	860	4,70	4,69
Bleibromid	894	4,89	4,89

Da die der Kurve entnommenen Werte von den berechneten sich nur innerhalb der zulässigen Grenze unterschieden, wurde ein großer Teil der Resultate direkt den Kurven entnommen.

II. Bleibromid.

Die Substanz kam sowohl in Form von gepreßten Platten als auch von Pulvern zur Verwendung. Das Pressen der Platten geschah wie beim Bleichorid. Die Platten zeigten große Härte und Festigkeit jedoch erst dann, wenn das Bleibromid bedeutend länger unter Druck blieb, als dies bei Bleichlorid der Fall sein mußte.

Da die Verschiebungen der Glasplatte bedeutend größer waren als bei Bleichlorid, die Genauigkeit der Einstellung bei scharf ausgeprägtem Minimum aber dieselbe blieb, so zeigten die Resultate ebenso geringe Abweichungen als die des Bleichlorids.

Es ergab sich als Dielektrizitätskonstante:

$$D\ Pb\ Br_2 = 4{,}89,$$

wobei als Minimum 4,88, als Maximum 4,90 gefunden wurde.

Nicht unerwähnt soll hier eine besondere Beobachtung bleiben: In der Arbeit von C. Fritsch [8]) findet sich folgende Bemerkung: „R. S. Noris bemerkte eine Einwirkung des Lichtes auf Pb Br_2 analog der Wirkung auf die Silberhaloidsalze. Eine Aenderung des Leitvermögens von Bleihaloidsalzen unter dem Einflusse des Lichts konnte ich weder bei dem reinen, noch den mit Zusätzen versehenen konstatieren. Letzteres findet vielleicht darin seine Erklärung, daß die Bleisalze viel langsamer auf Belichtung reagieren als die Silbersalze und die von mir angewandte Belichtungsdauer wahrscheinlich eine zu kurze war." Eine solche Einwirkung des Lichtes wurde indess von mir, wenn auch nur in ganz geringem Maße, bei Pb Cl_2 konstatiert. Dasselbe war in Gläsern aufbewahrt, die immer gut geschlossen gehalten und meistens im Dunkeln aufbewahrt wurden. Es zeigte sich dann auch nach längerer Zeit eine kaum nennenswerte Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten. Im direkten Sonnenlichte ging die weiße Farbe des Pb Cl_2 mit der Zeit in Gelb über, bis nach einiger Zeit das weiße Bleichloridpulver sich in ein dunkelbraunes bis schwarzes verwandelt hatte, das eine große Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante zeigte. Diese Umwandlung könnte sich vielleicht durch Freiwerden von Chlor erklären lassen, wobei vielleicht noch ein Oxidationsprozeß vorliegt, indem das Pb Cl_2 unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sich in Bleioxid, Bleioxichlorid usw. umsetzt.

Unangenehmer machte sich der Einfluß des Lichtes auf Pb Br_2 geltend. Es stand mir kein vollständiger Dunkelraum zur Verfügung und es wurden darum die betreffenden Substanzen in einem Schranke aufbewahrt. Da ließ es sich nun nicht vermeiden, daß hie und da beim Oeffnen des Schrankes kürzere oder längere Zeit Licht auf die Bleihaloide traf.

Schon nach kurzer Zeit trat bei dem Pb Br_2 eine zuerst kaum beachtete Aenderung auf. Das vorher blütenweiße Pulver zeigte

[8]) l. c. p. 307.

eine mehr oder weniger hervortretende gelbe Farbe und die Versuche mit dieser Substanz ergaben kein Resultat mehr, da die Leitfähigkeit ganz enorm zugenommen hatte und fast nicht mehr kompensiert werden konnte. Auffallend war hiebei auch folgender Umstand: Das $Pb\,Br_2$ war teilweise in hellen weißen Gläsern aufbewahrt, teilweise in farbigen (gelben bis rotgelben). Während nun das Bleibromid in den gefärbten Gläsern die besprochene Aenderung in starkem Maße zeigte, blieb die in hellen Gläsern aufbewahrte Substanz, entgegen den Erwartungen, sich ziemlich gleich. Hier war die Erhöhung der Leitfähigkeit wie beim $Pb\,Cl_2$ eine kaum nennenswerte. Es dürfte sich aber auch hier neben einem Freiwerden von Brom um einen Oxidationsprozeß handeln, wobei sich vielleicht Bromwasserstoff bildet. Jedenfalls ist beim Aufbewahren von Bleihaloiden größte Vorsicht am Platze, ebenso beim Versenden derselben. Kam es doch ein paarmal vor, daß das von der Firma gelieferte Bleibromid bereits in dem veränderten Zustande ankam und daher zur Arbeit nicht verwendet werden konnte. Auf eine diesbezügliche Anfrage bei der betreffenden Firma C. A. F. Kahlbaum wurde mir mitgeteilt, daß auch nach ihrer Erfahrung das Bleibromid bei längerem Aufbewahren sich ein wenig gelblich färbt. [Weiteres hierüber findet sich am Schlusse der Arbeit].

III. Bleijodid.

Zuerst kamen wieder Platten zur Verwendung, die in der bekannten Weise hergestellt waren. Um aber solche von genügender Festigkeit zu bekommen, mußte das Bleijodid noch länger (mehrere Tage) unter Druck stehen als Bleibromid.

Als Wert der Dielektrizitätskonstanten ergibt sich:

$$D_{Pb\,J_2} = 2{,}35.$$

Als Minimalwert wurde 2,34, als Maximalwert 2,36 gefunden; dabei waren zwar die Verschiebungen der Glasplatte geringer als bei den vorausgehenden Messungen, aber die Einstellung dafür infolge der größeren Schärfe um so besser.

IV. Bleifluorid.

Messungen konnten hier nur mit Pulver ausgeführt werden da es nicht gelang, Platten von genügender Festigkeit herzustellen Sie waren stets so zerbrechlich, daß sie schon bei dem geringsten Druck zerbrachen.

Dies änderte sich auch nicht, wenn sie wochenlang unter starkem Drucke in der Presse blieben.

Es ergibt sich als Dielektrizitätskonstante für Bleifluorid:

$$D_{Pb\,Fl_2} = 3{,}62,$$

wobei als untere, resp. obere Grenze der Werte 3,61, bezw. 3,63 auftraten.

Die Plastizität ist demnach bei den Bleihaloiden eine sehr verschieden und zwar nimmt sie vom Chlorid zum Fluorid ab.

Zur Kontrolle wurde dann noch die Untersuchung nach der Drude'schen[9]) Methode vorgenommen. Sie diente, wie alle folgende Methoden, hauptsächlich zur Bestimmung der Größenordnung der Dielektrizirätskonstanten, weshalb auch nur eines der Bleihaloide, Bleichlorid, zur Untersuchung herangezogen wurde. Das Verfahren entsprach hier ganz dem bei dem Nernst'schen Apparate angewandten.

Mittelst Luft, Terpentilöl, Benzol, Aether und Ricinusöl wurde die Aichkurve bestimmt und derselben dann der Wert für Bleichlorid entnommen.

Die gefundenen Werte der Dielektrizitätskonstanten bewegten sich hierbei alle innerhalb der Grenzen 4,18 und 4,21, so daß sich als Mittelwert 4,19 ergibt, ein Resultat, das mit den früheren recht gut übereinstimmt. Auch bei den übrigen Bleihaloiden ergaben sich Werte, deren Grenzen mit den beim Nernst'schen Apparat gefundenen nahezu übereinstimmen.

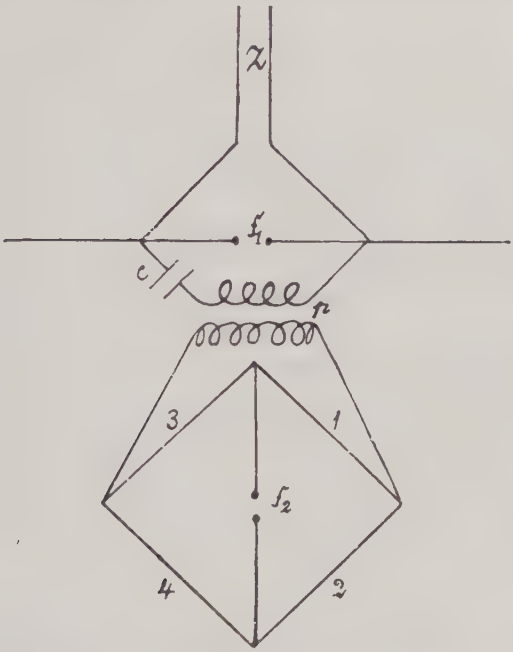
Nun kam noch eine zweite Methode von Nernst[10]) zur Anwendung, bei welcher Wechselströme höherer Frequenz verwendet werden.

---

[9]) P. Drude. Wied. Ann. Bd. 55 p. 633 a. 1895 u. Zeitschrift für phys. Chemie Bd. 23 p. 267 a. 1897.

[10]) Nernst: Wied. Ann. Bd. 60 p. 606 a 1897.

Da diese Methode weniger von der Leitfähigkeit abhängig ist, eignet sie sich besonders zur Bestimmung hoher Dielektrizitätskonstanten. Die Schaltungsweise ist aus nachstehender Skizze ersichtlich:



Es bedeutet **z** die Zuleitung vom Induktorium, resp. Transformator, her, **c** eine Kapazität (Glastafel mit Staniolbelegen), **p1** ein Teslatransformator. Die Zweige der Brücke werden gebildet: **1** und **2** von zwei gleichen Kapazitäten (Glastafeln mit Staniolbelegen), **3** und **4** von den beiden Meßkondensatoren. Letztere gleichen denen des früher beschriebenen Apparates mit dem Unterschiede, daß die Dimensionen der Messingplatten entsprechend abgeändert waren. Die Brücke f_2 wurde von einem zweiten Teslatransformator (in der Skizze weggelassen) gebildet in Verbindung mit einem Funkenindikator oder einer Heliumröhre. (Sämtliche Teile des Apparates wurden, soweit nicht schon vorhanden, genau in den von Nernst [1]) angegebenen Dimensionen angefertigt.)

Die Messungen selbst geschahen in derselben Weise wie beim

[1]) l. c. p. 607.

früheren Apparate, wobei wieder Benzol und Aether als Aichflüssigkeiten dienten. Eine Kompensation der Leitfähigkeit wurde nicht vorgenommen, da das Minimum auch ohne dieselbe sehr scharf war. Die Berechnung geschah ebenso wie beim alten Apparate nach der Formel:

$$D = (D_0 - 1) \frac{S - s}{s0 - s} + 1,$$

wobei die D und s ihre alte Bedeutung beibehielten. Die nach dieser Methode gefundenen Werte zeigten gegenüber den früheren eine kleine Erhöhung. Sie bewegten sich zwischen

$$D_{PbCl_2} = 4{,}20 \text{ und } D_{PbCl_2} = 4{,}35,$$

was wohl zum Teil auch daher rührt, daß die Verschiebungen bei diesem Apparate sehr klein waren. Auch für die übrigen Bleihaloide ergeben sich ähnliche Werte.

Jedenfalls zeigten diese Versuche ebenso wie die mit dem Drude'schen Apparate vorgenommenen, daß die Dielektrizitätskonstante des Bleichlorids nicht den hohen Werten entspricht, wie sie W. Schmidt [12]) angibt, der für Bleichlorid 42 einsetzt.

Die von Fritsch in der bereits erwähnten Arbeit angestellten Versuche ergaben bei Verwendung von vorher geschmolzener Substanz daß die Leitfähigkeit von der Reinheit der verwendeten Substanz wesentlich beeinflußt wird, daß aber ferner die Leitfähigkeit der geschmolzenen Substanz höher ist als die der gepreßten.

Dies veranlaßte auch eine Untersuchung der Bleihaloide in geschmolzenem und wiedererstarrtem Zustande. Dabei kamen Platten und die zu feinsten Pulvern zerdrückte Substanz zur Verwendung. Das Verfahren blieb im übrigen dasselbe.

Als erstes wurde Bleichlorid untersucht, wobei sich sofort ein von dem früheren ganz verschiedenes Resultat ergab.

Der bisher verwendete Nickelkondensator konnte bei diesen

[12]) W. Schmitt, Wied. Ann. Bd. 11, p. 144, a. 1903.

Versuchen nicht mehr gebraucht werden, da die Verschiebungen der Glasplatte kein Minimum mehr ergaben. Erst als ein kleinerer Kondensator zur Verwendung kam, konnten Resultate erzielt werden. Da der von Nernst gebrauchte kleinere Platinkondensator nur nicht zur Verfügung stand, wurde zur Verwendung ein kleiner Drude'scher*) Glaskondensator gewählt.

Glaskondensatoren sind zwar nach Nernst bei der Untersuchung von Körpern mit so geringer Dielektrizitätskonstanten, wie sie sich bei den Bleihaloiden bisher ergaben, nicht zu verwenden, da sie in diesem Falle wenig gut isolieren. Doch zeigte schon das Versagen des Apparates bei Verwendung des Nickelkondensators, daß man bei der geschmolzenen Substanz mit höhern Dielektrizitätskonstanten rechnen konnte, für welche dann eine solche Verwendung ohne Bedenken zulässig ist.

Bei Verwendung des Drude'schen Kondensators ergaben sich bei den geschmolzenen und dann wiedererstarrten Substanzen die hohen Dielektrizitätskonstanten:

$$D_{Pb\,Cl_2} = 17{,}26$$
$$D_{Pb\,Br_2} = 18{,}78$$
$$D_{Pb\,J_2} = 62{,}47.$$

Der erste Gedanke war, der größere Wert der Dielektrizitätskonstanten rühre davon her, daß in den gepreßten Platten noch ein großer Teil schädlicher Luft vorhanden sei, der in den geschmolzenen fehle. Es wurden daher die Substanzen zerkleinert und die Versuche mit dem auf solche Weise erhaltenen Pulver wiederholt. Die erhaltenen Werte waren fast dieselben wie zuvor. Eine Beobachtung, die beim Schmelzen gemacht wurde, wies auf den richtigen Weg; es machte sich nämlich bald der stechende Geruch des Chlors bemerkbar: es entweicht also beim Schmelzen etwas Chlor.

Um die auftretenden Vorgänge genau zu verfolgen wurden mit dem Mikroskop die einzelnen Bleihaloide genau untersucht: Bleichlorid war geschmolzen blaßweiß und amorph, die einzelnen Stückchen mit dunkelm Rande, sonst von blaßgelbem Schimmer. Vor dem Schmelzen dagegen hatte das Bleichlorid die Gestalt von

*) S. a. Anm. 9.

Körnern, die in der Mitte einen hellen, farblosen Fleck und dunkeln Rand zeigten. Sie erschienen nicht so tief schwarz und schimmerten auch in viel geringerem Maße gelblich.

Bleibromid war geschmolzen schwach- bis dunkelbraun, amorph und fast ganz ohne helle Stellen. Vor dem Schmelzen dagegen stimmte es in Form und Aussehen mit Bleichlorid überein mit dem einzigen Unterschiede, daß die hellen Stellen mehr weißlich erschienen.

Bleijodid zeigte sich unter dem Mikroskope vollständig amorph, jedoch scharf begrenzt. Teilweise erschien es ganz dunkel, teilweise mehr oder weniger durchsichtig (mit gelbem Schimmer), teilweise ganz gelb, von dunkeln (Blei- oder Bleioxid-) Adern durchzogen. Vor dem Schmelzen dagegen zeigte sich Bleijodid gleichmäßig wenig durchsichtig mit geringem gelbem Schimmer; die einzelnen Teilchen aber hatten keinen scharfen Rand, waren vielmehr stark ausgefranzt,

Bleifluorid zeigte nach dem Schmelzen schon dem bloßen Auge einen solchen Unterschied gegen vorher, daß auf eine mikroskopische Untersuchung, sowie auf eine nochmalige Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten verzichtet werden konnte. Das vorher blütenweiße Pulver war beim Schmelzen in eine nach allen Farben schillernde Masse übergegangen, die beim Erkalten ein graphitartiges Aussehen bekam.

Die Versuche ergaben also, daß die beim Schmelzen der Bleisalze eintretende Vergrößerung der Leitfähigkeit und damit auch der Dielektrizitätskonstante daher rührt, daß beim Schmelzen die Halogene zum Teil entweichen und sich bleireichere Substanzen bilden, die eine Beimengung der ursprünglichen darstellen. Sehr schön zeigte sich dies bei Bleijodid, bei welchem während des Schmelzens deutlich sichtbare violette Joddämpfe entwichen.

Diese oben mitgeteilten sehr wesentlich von den von Schmidt gefundenen Resultate abweichenden Werte, veranlaßten mich eine neue Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten des Bleichlorids auch in der von Schmidt angegebenen Weise vorzunehmen.

W. Schmidt verwendete den Drude'schen Apparat, in dem er einige dem Zwecke entsprechende Abänderungen vorge-

nommen hatte. Der primäre Teil des Apparates besteht aus parallelen Drähten, von denen je das eine Ende in eine Kugel ausläuft, während an den beiden anderen zwei Plättchen angebracht sind, die sich parallel gegenüberstehen.

Die Entfernung der Kugel konnte durch eine Schraube variiert werden, während den Plättchen ihre Stellung, event. durch Biegen der Drahtenden gegeben wurde. Zu den Kugeln führte auch die Zuleitung vom Induktorium, resp. vom Transformator.

Der sekundäre Teil besteht wieder aus zwei parallelen Drähten, die einerseits in Quecksilbernäpfen endigen. In diese Näpfchen taucht auch der Versuchskondensator, der früher erwähnte D r u d e'sche Glaskondensator. Etwa 15 cm davor liegt quer über den Drähten eine Heliumröhre als Indikator. Ausserdem ist noch ein verschiebbarer Metallbügel vorhanden, der zur Ueberbrückung der Drähte dient. (Sämtliche Dimensionen, Entfernungen und Querschnitte der Drähte, Abstand und Größe der Plättchen etc. entsprechen genau den Angaben von S c h m i d t).

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten geschah dann in folgender Weise:

Der Kondensator wurde mit Flüssigkeit von bekannter Dielektrizitätskonstanten beschickt und mittelst der gefundenen Werte eine Aichkurve gezeichnet. Als Aichflüssigkeiten kamen hiebei Benzol, Aether, Aceton, Gemische von Benzol-Aceton und solche von Aceton-Wasser zur Anwendung. War dann die Einstellung, wenn der Kondensator mit der betr. Flüssigkeit angefüllt war, genau ermittelt, so wurde zu der Flüssigkeit der zu untersuchende Körper hinzugegeben und neuerdings eingestellt.

Die so erhaltenen zweiten Werte wurden ebenfalls eingetragen und die entsprechende Kurve gezeichnet. Der Schnitt der beiden Kurven entsprach (genau wie in der von H. S t a r k e angegebenen Methode) der Dielektrizitätskonstanten des neu hinzugekommenen Körpers, da dieser eben die Einstellung dann nicht mehr beeinflussen kann, wenn seine Leitfähigkeit und D. C. mit denen der Flüssigkeit übereinstimmen,

Es wurde nun eine Reihe von Versuchen angestellt. Während einzelne die gefundenen Resultate zu bestätigen schienen, ergaben andere ganz unbrauchbare Werte.

Diese unerwarteten Unregelmäßigkeiten führten nun zu der Ueberlegung, ob sie nicht durch Unreinheit der Substanz bedingt seien. Wie schon früher erwähnt, bringt bereits ein kleiner Zusatz von Na Cl selbst bei der ohne Flüssigkeitsgemische gemessenen Dielektrizitätskonstanten des $Pb\,Cl_2$ eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten hervor. Daher wurde neuerdings sorgfältig gereinigt, ohne daß dadurch ein anderes Resultat erreicht wurde. Das Bleichlorid wurde nun in kochendem destilliertem Wasser aufgelöst, die beim Erkalten durch Kristallisation erhaltenenfeinen Nadeln wurden fein zermahlen und mit diesem Pulver der Versuch wiederholt: das Resultat blieb dasselbe.

Als während der Untersuchung auf Reinheit der Substanz das Bleichlorid des öftern mit kaltem oder gekochtem reinsten destill. Wasser versetzt, letzteres dann abfiltriert und die filtrierte Flüssigkeit nun auch untersucht wurde, zeigte sich die unerwartete Reaktion: blaues Lakmuspapier färbte sich rot.

Es wurden zuerst Versuche angestellt, ob man es hier mit einer Bildung von Salzsäure (H Cl) zu tun habe, die etwa nach der chem. Formel $Pb\,Cl_2 + H_2\,O = Pb\,O + 2\,H\,Cl$ vor sich gehe.

In ein Filter wurde Bleichlorid geschüttet und Wasser (auch ohne nähere Bezeichnung ist stets destilliertes Wasser gemeint) hindurchfiltriert. Die so gewonnene Flüssigkeit wurde dann in einem Destillierkölbchen abfiltriert und von neuem mit Lakmuspapier geprüft. Das Destillat hatte nun seine sauere Wirkung vollständig verloren, während im Kölbchen ein weißer Niederschlag zurückblieb. Wurde dieser Niederschlag nun gut getrocknet und die Versuche damit wiederholt, so ergab sich dieselbe Einstellung wie früher beim reinen Bleichlorid. Es hatte sich also Bleichlorid aufgelöst und war beim Destillieren wieder abgeschieden worden.

Daß man es hier nicht mit einer Säure zu tun hatte, zeigte auch das Verhalten der Flüssigkeit gegenüber Methylorange, dem besten Reagens auf Säuren: es konnte keinerlei Wirkung beobachtet werden.

Man hatte es also hier nur mit einer reinen Bleichloridlösung zu tun und bekanntlich färben die Lösungen neutraler Bleisalze blaues Lakmuspapier rot.

Nachdem so festgestellt war, daß man es mit einer reinen

Bleichloridlösung zu tun habe, wurde jetzt untersucht, welchen Einfluß das Auflösen des Bleichlorids auf die Leitfähigkeit der Flüssigkeit ausübt.

Zu dieser Untersuchung wurde die bekannte Kohlrausch'-[13]) sche Brückenanordnung zur Bestimmung von Widerständen und Leitfähigkeiten benützt.

Das Verfahren war folgendes: Es wurden Mischungen aus Aceton-Wasser von verschiedener Zusammensetzung hergestellt. Diese untersuchte man auf ihre Leitfähigheit und bestimmte letztere. Dann wurde Bleichlorid (jedesmal 1 g) in ein Filter geschüttet und eine ganz bestimmte Menge Flüssigkeit durchfiltriert. Von der filtrierten Flüssigkeit bestimmte man wieder die Leitfähigheit. Hiebei zeigte sich eine starke Zunahme derselben.

Später wurden dann die Versuche mit gesättigten Lösungen wiederholt. Während z. B. die Leitfähigkeit von reinem Wasser bei der getroffenen Anordnung nicht mehr gemessen werden konnte, war dies bei der gesättigten Bleichloridlösung sehr gut müglich. Die Leitfähigkeit ergab sich etwa als 0,034. Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$

Auch bei Aceton und dem Aceton-Wasser brachte das Hinzutun von Bleihaloiden eine Zunahme der Leitfähigkeit hervor, wie sich dies schon beim Nernst'schen Apparate bemerkbar gemacht hatte.

Die Löslichkeit der Substanz erschien also als der störende Faktor.

Bei den Versuchen, wie sie Schmidt anstellte, war Voraussetzung, daß fester Körper und Flüssigheit bei gleicher D auch gleiche Leitfähigkeit besitzen. Dies bedingte aber, daß jede Einwirkung von Flüssigkeit auf den Körper von vornherein ausgeschlossen sein musste; denn wenn die Flüssigkeit auf den Körper lösend einwirkt, so wird dadurch die Leitfähigkeit sehr stark erhöht und der ganze Verlauf der Versuchskurve verschoben. Die beiden Kurven schneiden sich viel zu spät, der gefundene Wert der D wird viel zu hoch.

Wie schon früher erwähnt, bezog ich die zur Untersuchung herangezogenen Substanzen von bekannten Firmen. Neben reinem Bleichlorid erhielt ich auch eine Substanz, die gegenüber der bisher verwendeten eine enorme Leitfähigkeit aufwies. Es wurden nun

---

[13]) Kohlrausch: Prakt. Physik p. 411.

neuerdings sowohl mit der reinen Substanz als mit dem Bleichlorid von großer Leitfähigkeit der Schmitt'sche Versuch ausgeführt. Probemessungen zeigten dabei schon einen wesentlichen Unterschied, so daß von einer vollständigen Ausführung der Bestimmung Abstand genommen werden konnte.

Als Flüssigkeiten kommen nur 3 in Betracht: Benzol, Aether und eine 50 %ige Mischung von Benzol-Aceton. Dabei ergaben sich z. B. die in nachstehender Tabeile enthaltenen Werte:

Aichflüssigkeit	Differenz der Einstellung nach Einbringung von:	
	I. $PbCl_2$	II. $PbCl_2$
Benzol	+ 20	+ 65
Aether	— 10	+ 45
Mischung . . .	— 65	+ 30

Hiebei bedeutet I. $PbCl_2$ reines Bleichlorid und II. $PbCl_2$ das Bleichlorid mit großer Leitfähigkeit. Es zeigte sich also schon hier ein wesentlicher Unterschied im Resultat. Es wurde hieran anschließend nun auch versucht, die Dielektrizitätskonstanten des II. $PbCl_2$ mit dem Nernst'schen Apparate zu bestimmen; hier reichte aber der Nickelkondensator nicht mehr aus, da es nicht gelingen wollte, die Leitfähigkeit zu kompensieren. Versuche mit dem zur Verfügung stehenden Drude'schen Apparate ergaben für Luft nur so kleine Werte, daß nur ungenaue Resultate zum Vorschein kommen konnten. Es wurde daher auf eine Bestimmung der Dielektrizitätskonstante des II. $PbCl_2$ verzichtet. Dagegen wurde die Substanz einer gründlichen Reinigung unterzogen. Das Pulver zeigte im Gegensatz zu reinem $PbCl_2$ schon einen Stich ins Graue und ballte sich etwas zu kleinen Kügelchen zusammen. Es wurde nun in kochendes Wasser geschüttet, tüchtig darin herumgeschüttelt und dann abfiltriert. Das getrocknete Pulver zeigte schon jetzt einen ganz wesentlichen

Rückgang in der Leitfähigkeit. Das Durchschütteln mit kochendem und auch kaltem dest. Wasser wurde noch öfters wiederholt. Dann zeigte die von allen Unreinigkeiten freie Substanz die frühere geringe Leitfähigkeit.

Die enorme Leitfähigkeit war also wirklich, wie es schon C. Fritsch in der erwähnten Arbeit nachwies, bedingt durch Beimischung fremder Substanz.

Es dürfte vielleicht in der Verwendung solches nicht ganz reinen Bleichlorids in Verbindung mit der durch die Löslichkeit bedingten Erhöhung der Leitfähigkeit die Ursache zu suchen sein, daß der von Schmidt gefundene Wert so groß ausfiel.

Daraufhin wurden auch nach der von Starke [14]) angegebenen Methode, die ja für das Schmidt'sche Verfahren maßgebend war, Versuche ausgeführt. Die Stark'sche Methode geht bekanntlich aus der Nernst'schen hervor, wenn die Schaltungsweise geändert wird. Der wesentliche Unterschied der beiden Methoden besteht darin, daß hier die 4 Zweige aus Flüssigkeitswiderständen bestehen, während die beiden Meßkondensatoren sich im Nebenschluß befinden. Dem Verfahren lag, wie schon bei der Besprechung der Schmidtschen Arbeit erwähnt, die Annahme zu Grunde, daß ein Körper auf die Einstellung keinen Einfluß ausüben darf, wenn er mit der Flüssigkeit gleiche Leitfähigkeit und gleiche Dielektrizitätskonstante besitzt.

Das Verfahren war folgendes: Der Versuchskondensator wurde mit einer Flüssigkeit von bekannter D beschickt. Die Einstellung der Glasplatte des Meßkondensators wurde hierauf abgelesen. Dann wurde zu der Flüssigkeit ein Plättchen des zu untersuchenden Körpers gebracht und von neuem das Tonminimum eingestellt. Dies wurde mit den verschiedenen Flüssigkeiten, resp. deren Mischungen, so lange fortgesetzt, bis das Hineinbringen des Plättchens keine Aenderung in der Einstellung mehr hervorrief: die betr. Flüssigkeit und der Versuchskörper hatten dann gleiche Dielektrizitätskonstanten.

Dabei mußte hier mehr als sonst auf Reinheit der verwendeten Flüssigkeiten Rücksicht genommen werden.

Die D der verwendeten Flüssigkeiten, resp. Mischungen, wurden, soweit nicht schon bekannt, nach der früher bereits angeführten Nernst'schen Methode mittelst der Formel:

---

[14]) conf. l. c. Anm. 7.

$$D = \frac{S_1 - S}{s_1 - s}$$ bestimmt.

Zuerst wurden die Messungen nach dieser Methode mit einer Steinsalzplatte (Staßfurt) und einer Glasplatte vorgenommen.

Die erhaltenen Resultate stimmten hiebei mit den von Starke gefundenen sehr gut überein.

Nun wurden die Versuche auch auf Bleichlorid, Bleibromid, Bleijodid und, da bei dieser Methode die Plättchen dem Kondensator nicht genau angepaßt zu sein brauchten, auch auf Bleifluorid ausgedehnt.

Aber auch diese Methode versagte bei den Bleihaloiden.

Die durch das Hinzubringen der Plättchen bedingten Verschiebungen waren fast ebenso unregelmäßig, wie die Differenzen der Schmidt'schen Methode.

Wurde statt des Nickelkondensators der kleine Drude'sche Glaskondensator benutzt, bei welchem sich Aenderungen der Leitfähigkeit, wie sie durch Lösung von Substanz bedingt waren, nicht sehr stark bemerklich machten, so wurden manche gute Resultate erzielt, bei Bleijodid und Bleifluorid.

Diese Resultate konnten aber deswegen nicht als sicher angesehen werden, weil sie an zu großen Ungenauigkeiten litten. Dies rührte daher, daß wegen der geringen Kapazität des Glaskondensators die Verschiebungen sehr klein wurden. Für Luft betrugen sie z. B. nur 2,8 mm, für Benzol 3,3 mm und für Aether 4,0 mm. Die bei der Einstellung unvermeidlichen kleinen Differenzen machten sich hiebei schon so bemerklich, daß die Fehlergrenze bis zu 10 % betrug.

Gelegentlich kamen hiebei auch Versuche mit Steinsalz zu wiederholter Ausführung. Die früher benutzte Steinsalzplatte wurde möglichst zerkleinert und mit dem daraus erhaltenen Pulver operiert.

Da zeigte sich das überraschende Resultat, daß jetzt die Versuche mißlangen.

Während also die Platte unberührt bleibt, scheint die Flüssigkeit auf die pulverisierte Substanz lösend einzuwirken.

Bei den Bleihaloiden war es nun nicht möglich gewesen, trotz aller zweckentsprechenden Vorkehrungen beim Pressen der Platten, die Oberflächen derselben so glatt und eben und von solcher Härte herzustellen, daß auf ihnen nicht noch feines Pulver haften blieb,

das mit dem Gesamtstoff der Platte nur lose zusammenhing und darum der Lösung in der Flüssigkeit ausgesetzt war.

Entsprang der Mißerfolg einerseits aus dem geschilderten Umstande, so wollte es andererseits nicht gelingen, Flüssigkeiten von entsprechender D zu finden, bei denen eine lösende Wirkung vollständig in Wegfall kam, und so mußte schließlich auch auf diese Methode verzichtet werden.

Da sich die Einstellung, welche man bei der Untersuchung von pulverisiertem Steinsalz (so viel mir bekannt aus Staßfurt) erhielt, nur wenig von den mit den Bleihaloiden erhaltenen unterschied, wurde jetzt auch noch folgendes Verfahren versucht:

Hatte man früher bei Flüssigkeit solche von bekannter D als Aichflüssigkeit verwendet, so wurden jetzt auch für die Körper in Pulverform solche als Aichkörper gewählt, von denen die D sicher bestimmt waren.

Als solcher konnte Steinsalz gelten. Unter Anwendung der bereits erwähnten Formel:

$$D = (D_0 - 1)\,\frac{S - s}{s^0 - s}$$

wurde für Bleichlorid der Wert 4,1 gefunden. Da dieses Resultat verhältnismäßig noch gut mit den früheren übereinstimmte, wurde diese Methode nicht weiter angewendet, sondern zur früheren Methode zurückgegriffen und die damals gefundenen Werte noch einmal genau nachgeprüft.

Da die anfänglich benutzte Substanz zu Ende ging, mußte neue bezogen und verwendet werden.

Wie nun schon an anderer Stelle erwähnt, führte dieses Vorgehen zum Teil zu ganz andern Resultaten. Das ältere Bleibromid ergab noch immer die alten guten Werte, das später bezogene dagegen ergab eine hohe Dielektrizitätskonstante und zeigte große Leitfähigkeit. Die enorme Zunahme derselben trat aber nicht nur bei Bleibromid zutage, bei dem schon die gelbliche Farbe auf eine chemische Veränderung hatte schließen lassen, sondern auch bei vollständig weißem Bleibromid. Doch zeigte sich auch bei letzterer Substanz der Einfluß des Lichtes derart, daß das zuerst blütenweiße Pulver im Laufe weniger Stunden sich in ein schwach braunes verwandelte, das sich immermehr dunkel färbte. Es wurden daher neuerdings Versuche angestellt, um über diese Farbenänderung, mit

der ja auch eine Aenderung der D eintrat, einigen Aufschluß zu erlangen.

Zuerst war angenommen worden, daß man es hier mit dem Einfluß des Lichtes allein zu tun habe. Diese Annahme bestätigte sich nicht in vollem Maße und man fand, daß auch ein wesentlicher Faktor zur Hervorrufung der erwähnten Veränderungen die Luft ist.

Das Bleichlorid, das in reinem Zustande sich nicht empfindlich zeigte, änderte sein Verhalten, sobald etwas Chlornatrium hinzugefügt worden war. Anders gestaltete sich die Sache bei Bleibromid. Hier war schon bei der gelblichen Substanz der stechende Geruch auffallend, wenn sich dieselbe in geschlossenem Gefäße befand; an der Luft machte er sich nicht so bemerkbar. Es wurde nun von der empfindlichen, noch fast ganz weißen Substanz ein Teil in einer an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre dem Tageslichte und auch dem Sonnenlichte ausgesetzt, ohne daß eine merkliche Farbenveränderung eintrat, während die Substanz sich in offenem Gefäße im gewöhnlichen Tageslichte nach kurzer Zeit schwach elfenbeingelb färbte.

Um nun genauen Aufschluß zu finden, ob es sich hier um Freiwerden von Brom handelt, übergoß man das Bleibromid mit H NO_3, das ja bekanntlich [15]) aus Bleibromidpulver Brom frei macht.

Dabei ergab die Beobachtung etwa folgendes Resultat:

Das beständige Bleibromid wurde fast gar nicht angegriffen; es bildeten sich nur ganz wenige dunkelbraune Blasen von entweichendem Brom. Bei der veränderlichen Substanz dagegen trat in kürzester Zeit ein Gelblichwerden der Masse ein, während gleichzeitig die darüber stehende Flüssigkeit sich rot färbte und zwar am dichtesten an der Grenze zwischen fester Masse und Flüssigkeit. Noch stärker war die Wirkung bei der bereits gelb gefärbten Substanz. Hier trat sofort eine durch die ganze Flüssigkeit sich erstreckende Rotfärbung ein, während die zuvor schwachgelbe Masse sich graubraun, braun bis dunkelbraun färbte, wobei im Pulver sich deutlich sichtbar Bromblasen bildeten. [Diese verschiedene Einwirkung des H NO_3 spräche also dafür, daß man es hier mit einer verschiedenen Atomverteilung zu tun habe].

Wurde nun fest geschüttelt, so färbte sich die Flüssigkeit ganz

[15]) Dammer, Handbuch der anorg. Chemie.

dunkelrot, wobei braunrote Bromdämpfe entwichen, besonders schön, wenn das Gefäß beim Schütteln etwas nach der Seite geneigt wurde. Sehr stark trat diese Erscheinung auch auf, wenn man das Ganze erwärmte.

Noch eine Erscheinung verdient hier vielleicht der Erwähnung: Wurde eine größere Masse im Reagensglas erwärmt, so trieben die entstehenden Bromdämpfe einen Teil der Substanz mit der darüber stehenden Flüssigkeit in die Höhe, während sich die zurückbleibende rot färbte. Wurde dann durch Klopfen, resp. Schütteln wieder eine Vereinigung erzielt, so erschien wiederum die gelbe, resp. braune Farbe.

Jetzt wurde die Flüssigkeit abgegossen und die restierende Masse untersucht. Sie zeigte nun eine vollkommene Uebereinstimmung mit der Substanz, bei der schon der stechende Geruch aufgefallen war. Damit dürfte wohl der Beweis erbracht sein, daß die Farbenänderung bedingt ist durch Freiwerden von Brom.

Aus der enorm ätzenden Wirkung dieser Flüssigkeit läßt sich vielleicht auch auf eine Bildung von H Br schließen, da ja eine Mischung von H NO_3 und H Br bekanntlich wie Königswasser wirkt.

Die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate möchte ich kurz folgendermaßen zusammenfassen: Infolge verschiedener Verteilung, vielleicht auch stärkerer oder schwächerer Bindung des Broms ist Bleibromid mehr oder weniger gegen Luft und Licht beständig. Bei dem empfindlichen Bromid wird durch Freiwerden von Br eine chemische Umsetzung bewirkt, die sich schon durch stechenden Geruch und Farbenänderung kenntlich macht.

Resultate.

Fasse ich nun zum Schlusse die gefundenen Resultate kurz zusammen, so ergibt sich:

1) Feste Körper in Form von Pulvern dürfen bei der Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten nach Methoden, bei denen Flüssigkeiten zur Verwendung kommen, nur dann gebraucht werden, wenn zuvor nachgewiesen ist, daß der Körper sich in der Flüssigkeit nicht löst.
2) Da durch Beimengung fremder Substanzen die Leitfähigkeit der Bleihaloide und damit ihre Dielektrizitätskonstanten sehr stark ge-

steigert werden können, so ist ein gutes Resultat wesentlich bedingt durch die Reinheit der zu untersuchenden Substanz.

3) Die Dielektrizitätskonstanten der Halogenverbindungen des Bleies sind in reinem Zustande **ziemlich klein** und betragen bekanntlich für:

1) **Bleichlorid** [16]) = $D_{Pb\,Cl_2}$ = 4,20
2) **Bleibromid** [17]) = $D_{Pb\,Br_2}$ = 4,89 [18])
3) **Bleijodid** [16]) = $D_{Pb\,J_2}$ = 2,35
4) **Bleifluorid** = $D_{Pb\,Fl_2}$ = 3,62

Beim Bleichlorid, für das eine Bestimmung des Brechungsexponenten vorliegt, ist die Gleichung $n_\infty = \sqrt{\varepsilon_D}$ nahezu erfüllt.

---

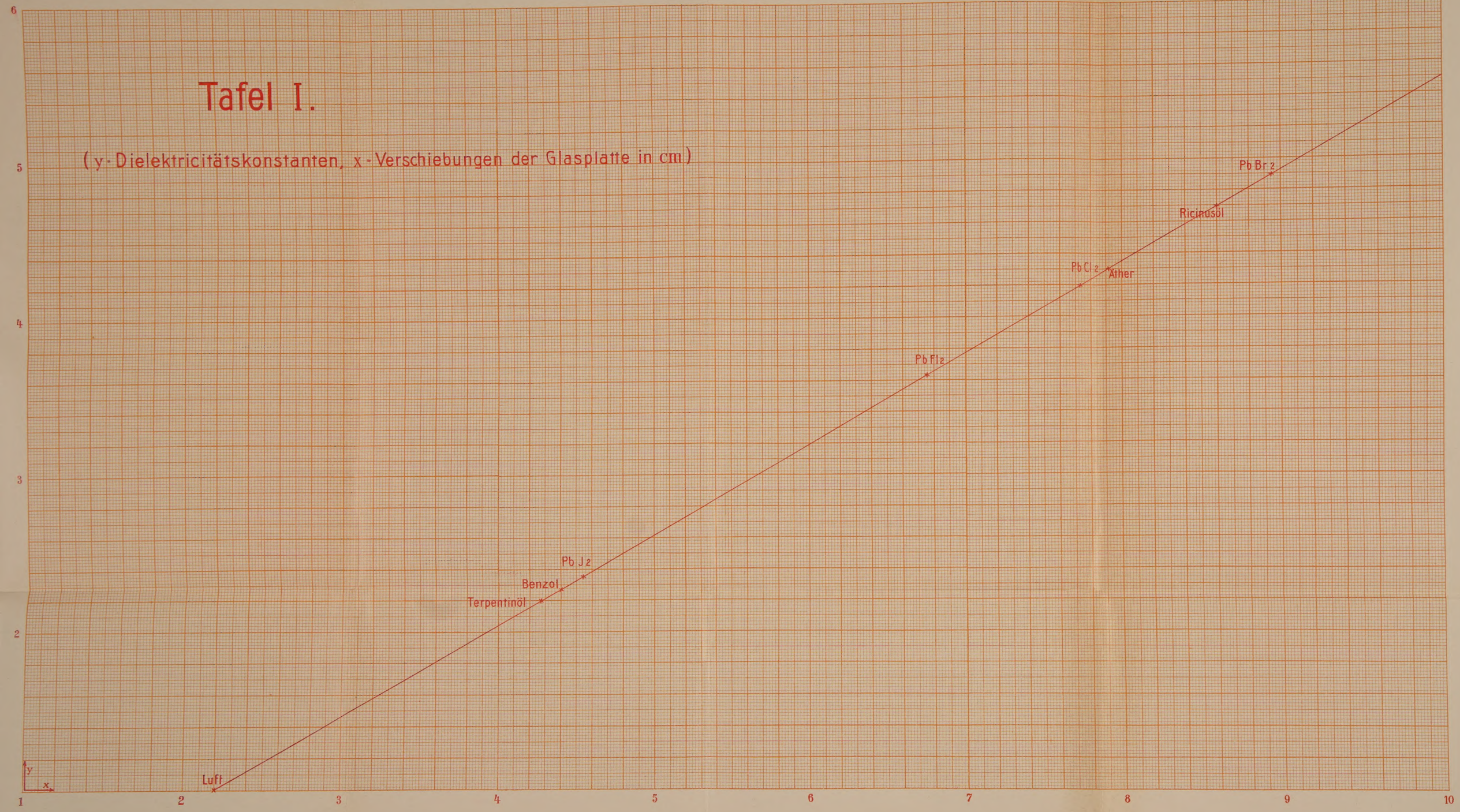
[16]) conf. dagegen: W. Schmidt, Wied. Ann. Bd. 11, p. 144, a. 1903:
$D_{Pb\,Cl_2} = 42$.

[17]) Grätz und Fomm, Wied. Ann. Bd. 54, p. 626, a. 1895, fanden nach einer anderen höchst sinnreichen Methode:
$D_{Pb\,Br_2} = 42$ und $D_{Pb\,J_2} = 113$.
Ihre hohen Werte erklären sich wahrscheinlich daraus, daß die verwendeten Stäbchen durch Schmelzen erhalten werden mußten.

[18]) Nicht unerwähnt soll hier gelassen bleiben, daß sich mit einem Bleichloridpulver für die D der Wert 3,30 ergab, der aber später nicht mehr erhalten wurde, sondern in den gegebenen [4,20] überging. Auch bei Bleibromid wurde die Wahrnehmung gemacht, daß das unbeständige kristallinische Pulver zuerst einen geringeren Wert ergab, nämlich 3,60, der aber nach erfolgter Umwandlung wegen der großen Leitfähigkeit nicht mehr erhalten werden konnte. Nur eine einzige kleine Probe zeigte auch noch nach einem Jahre den alten Wert. Diese kleinen Abweichungen sind aber wohl aus dem zuerst noch größeren Cl-, resp. Br-Gehalt zu erklären.

Tafel I.

(y - Dielektricitätskonstanten, x - Verschiebungen der Glasplatte in cm)



Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Wiedemann, der die Anregung zur vorliegenden Arbeit gab, sowie Herrn Prof. Dr. Reiger für die mir in reichem Maße zu teil gewordene Unterstützung und Förderung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

August Lenert, geboren am 21. November 1878 in Edenkoben (Pfalz), ist Angehöriger des Königreichs Bayern und evang. protest. Konfession. Sein Vater, August Lenert, ist Präparandenhauptlehrer in Edenkoben, seine Mutter Karolina Lenert, geb. Mayer ist 1905 gestorben. Er besuchte die Volksschule und das Progymnasium in Edenkoben und absolvierte im Jahre 1899 das Gymnasium Landau. Darnach bezog er die Universitäten München, Straßburg und Würzburg, wo ihm besonders von seiten seines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. W. Wien, die regste Unterstützung zu teil wurde. Im Jahre 1903 bestand er dann das Examen für das Lehramt der Mathematik und Physik. Nach längerer privater Lehrtätigkeit wurde er am 1. Januar 1906 vom Königl. bayerischen Staatsministerium als Lehramtsassistent für Mathematik und Physik verwendet. Zur Zeit ist er am Progymnasium Schwabach tätig.